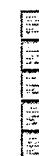


BIS- beta -HYDROXYETHYL TEREPHTHALATE**Patent number:** WO0210117**Publication date:** 2002-02-07**Inventor:** INADA SHUJI (JP); SATO KIKUCHI (JP)**Applicant:** AIES CO LTD (JP); INADA SHUJI (JP); SATO KIKUCHI (JP)**Classification:**- **international:** C07C69/82- **european:** C07C67/52; C07C67/54; C07C67/56**Application number:** WO2000JP05148 20000731**Priority number(s):** WO2000JP05148 20000731**Also published as:**EP1306364 (A)
CA2419625 (A)**Cited documents:**US5476919
JP50089340
JP200019159
JP200015972
JP200023923**Report a data error h****Abstract of WO0210117**

Bis- beta -hydroxyethyl terephthalate which has such a purity to provide an optical density of 0.000 to 0.006 at a wave length of 380 nm as measured under conditions wherein a cell optical path length is 10 mm and use is made of a methanol solution thereof having a concentration of 10 wt %. It has been found that a purified BHET having an optical density of 0.006 or less at a wave length of 380 nm can yield a high quality PET being excellent in purity, whiteness, transparency and the like.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年2月7日 (07.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/10117 A1

(51) 国際特許分類7:

C07C 69/82

〒720-2411 広島県福山市加茂町中野3丁目68番地
Hiroshima (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP00/05148

(74) 代理人: 弁理士 大島正孝(OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日:

2000年7月31日 (31.07.2000)

(81) 指定国(国内): AU, CA, CN, ID, JP, KR, US.

(25) 国際出願の言語:

日本語

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(26) 国際公開の言語:

日本語

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社

アイエス (AIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒532-0004 大阪府大阪市淀川区西宮原3丁目3番14号 Osaka (JP).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 稲田修司 (INADA, Shuji) [JP/JP]; 〒565-0873 大阪府吹田市藤白台4丁目6番6号 Osaka (JP). 佐藤菊智 (SATO, Kikuchi) [JP/JP];

(54) Title: BIS- β -HYDROXYETHYL TEREPHTHALATE

(54) 発明の名称: ビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレート

(57) Abstract: Bis- β -hydroxyethyl terephthalate which has such a purity to provide an optical density of 0.000 to 0.006 at a wave length of 380 nm as measured under conditions wherein a cell optical path length is 10 mm and use is made of a methanol solution thereof having a concentration of 10 wt %. It has been found that a purified BHET having an optical density of 0.006 or less at a wave length of 380 nm can yield a high quality PET being excellent in purity, whiteness, transparency and the like.

(57) 要約:

測定波長 380 nm、セル光路長 10 mm および濃度 10 重量% のメタノール溶液の条件で測定した光学密度が、0.000 ~ 0.006 であるビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレート。本発明によって、光学密度 0.006 以下の精製 BHET が、純度と白度、透明度などに優れた高品質 PET を与えることを明らかにした。

WO 02/10117 A1

明細書

ビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレート

5 発明の詳細な説明

発明の属する技術分野

本発明は、精製ビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレート（以下B H E T）およびそれを用いて芳香族ポリエステル、とくに、ポリエチレンテレフタレート（以下P E T）を製造する方法に関するものである。B H E Tは、繊維、フィルム、樹脂など各種成形品分野で極めて有用なポリエステルであるP E Tの原料などとして、工業的に広く用いられるものである。

従来の技術

ポリエステル、殊にエチレンテレフタレートを主たる構成成分とするポリエステルは、上述のごとく、各種用途に広く用いられている。その製造方法としては、テレフタル酸とエチレングリコールとの直接エステル化によるか、テレフタル酸の低級アルキルエステル、殊にジメチルテレフタレートとエチレングリコールとのエステル交換反応を経由して、B H E Tを含む中間体を得たのち、通常はそれをそのまま高温、高真空中に縮合重合する方法が、現在、実用的に実施されている。ポリエステルの用途は、その優れた性能に基づき、近年、ますます多岐にわたり、従って、その高品質化への要求性能も多様化かつ高度化しつつある。

芳香族ポリエステルは、基本的に、高温、高真空中に重合触媒として各種金属化合物を存在させ、長時間溶融状態に保持して高重合度化して製造される。ポリエステルに対する各種要求品質を網羅的に満たすことは容易ではない。従つて、種々の要求品質を満足させてポリエステルを高品質化する手段として、従来、原料の高純度化のほかポリエステル中に新規な共重合成分を加えたり、重合触媒を改良したり、各種添加物を加えるなどの方法が提案されてきた。しかししながら、いずれも抜本的な方策とはなり得ていない。

発明の開示

本発明者は、ポリエステルの高品質化には、まずポリエステル原料の高品質化が基本であり、それによって本質的に高品質化されたポリエステルを得ることが可能となるのであって、前述した各種高度化手段は、必要に応じて併用する補助的手段と位置付けて種々検討を重ねた。ポリエステルの原料であるテレフタル酸、あるいはその低級アルキルエステルであるジメチルテレフタレートの精製については、従来から各種の提案がなされているが、より最終ポリマーに近い原料あるいは中間体であるB H E Tについては、高品質化を達成する実用的手段が明らかになっていない。本発明は従来得られなかつた極めて高品質の精製B H E Tを提供し、それにより従来の高純度化テレフタル酸、あるいはジメチルテレフタレートから製造されるもの以上の高品質化されたポリエステルを得る極めて有用な手段としようとするものである。

すなわち、本発明は、測定波長380 nm、セル光路長10 mmおよび濃度1.0重量%のメタノール溶液の条件で測定した光学密度が、0.000～0.006である精製B H E Tを提供する。かかる高品質の精製B H E Tは、典型的には、(i) Na、Mg、Ca、Fe、Co、Zn、Ti、Sn、Sb、Ge、およびPよりなるカチオン、並びに(ii) ハロゲン、NO₂、NO₃、PO₄、およびSO₄よりなるアニオンの合計含有量が50 ppm以下である粗B H E Tを、減圧下で蒸発または蒸留して精製することによって提供される。さらに典型的には、(1)前記のカチオン並びにアニオンの合計含有量が50 ppm以下である粗B H E Tを溶媒から晶析し、次いで(2)晶析したB H E Tを、減圧下で蒸発または蒸留して精製することによって提供される。

図面の簡単な説明

25 図1は、6種の粗B H E Tを主とする組成物を得る精製工程図(実施例5～9および比較例1)

発明の実施の形態

以下本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の対象となる精製B H E Tの原料となる粗B H E Tは、如何なる方法によって製造されたものであってもよい。例えば、テレフタール酸またはジメチルテレフタレートとエチレングリコールを反応させて得る方法、あるいはテレフタール酸にエチレンオキサイドを付加反応させて製造する方法がある。これらは、いわゆるP E Tのモノマーを原料とする方法である。

他方、P E Tまたはそのオリゴマー（低縮合体）を原料として、これに過剰のエチレングリコールを加えて解重合反応によって製造する方法がある。P E Tは、それが繊維状、フィルム状、ボトル等の成形品になっているもので、回収品であってもよく、出発原料としては、いわゆる環境問題の面からも、コスト面からも、むしろ好ましく、有利である。本発明は、主としてこれらの回収品を原料とすることによる品質上および製造工程上の技術的課題を解決して実現された。

従来、粗B H E Tは、蒸発または蒸留によらず、再結晶操作により高品質化する提案が種々なされている。しかし、このような手法によっては、外見上あたかも高品質化したかのように見えるものの、実際には、なお実用上有害な不純物が残存し、それが高品質化されたポリエステルを得るうえで障害となる場合が多かった。ことに、使用済みポリエステルを回収し、エチレングリコールによって解重合してB H E Tとし、再度ポリエステルを得ようとする場合にあっては、使用済みポリエステル製品に付着或いは同伴する異物による弊害が顕著に認められることが多かった。一方、蒸発または蒸留精製により精製B H E Tを得ようとする提案もなされているが、その場合にあっては、通常、粗B H E Tは、蒸発または蒸留操作にかけられた場合、障害となる縮合反応が顕著に起こるなど、B H E Tを実用的に高能率、高収率、高品質で得ることが困難であった。

本発明者の検討結果によれば、B H E Tの蒸発または蒸留におけるかかる弊害は、その蒸発または蒸留操作に到るまでに、必要に応じて脱色処理を組み合わせて、脱力チオンおよび／または脱アニオン処理し、さらに、B H E Tより低い沸点の物質を実質的に除去し、しかるのち、例えば130～250℃、圧力300Pa（2.25mmHg）以下というB H E Tが品質劣化を起こしにくい温度領

域において減圧下蒸発または蒸留することによって、実質的に抑止することが可能となる。さらに減圧下蒸発または蒸留するに先立ち、B H E Tを所要の回数、溶媒から晶析することにより、高品質化ポリエステルを得るのに極めて好適な精製B H E Tを得ることができる。本発明者の検討結果によれば、かかる各工程操作において汚染を避け、雰囲気を清浄に保ち、不活性雰囲気にするなど細心の注意を払うことが重要であり、それによって本発明の極めて高品質の精製B H E Tを得ることが可能となる。そして、そのようにして得た本発明の精製B H E Tからは、驚くべきことにその透明性、白度などに極めて優れたポリエステルが得られるのである。このことについては、実施例においてさらに具体的に説明する。

10 本発明の精製B H E Tを粗B H E Tから実用的に得るためには、減圧下に蒸発または蒸留を実施する。それは、粗B H E Tの蒸発または蒸留を、蒸発または蒸留温度・圧力下における沸点蒸発または蒸留、すなわち平衡蒸発または蒸留の形で行なってもよく、また、一度蒸発したB H E Tの分子が実質的に再び蒸発面へ戻ることなく、蒸発面から凝縮面への一方的移動が起こる非平衡蒸発または蒸留、

15 いわゆる分子蒸留の形で行ってもよい。従って、それらに適した高真空蒸発または蒸留機の使用が望ましく、蒸留装置としては圧損の極めて少ない薄膜蒸留機、あるいは分子蒸留機と呼ばれるものが好ましい。

本発明では、かかる蒸発または蒸留操作を実施するにあたって、精製B H E Tの収率や品質を実用的に一層有利なレベルに得ようとすれば、蒸発または蒸留操作にかける粗B H E Tが、実質的に脱力チオンおよび／または脱アニオンされたものであり、かつ、必要に応じ脱色工程や晶析工程に付されたものであり、そしてB H E Tより低い沸点の物質が十分に除去されていることが望ましい。

その場合、粗B H E Tとしては、(i) Na、Mg、Ca、Fe、Co、Zn、Ti、Sn、Sb、Ge、およびPよりなるカチオン、並びに(ii) ハロゲン、25 NO₂、NO₃、PO₄およびSO₄よりなるアニオンの合計含有量が50 ppm以下まで脱イオンされているものが好ましく用いられる。

粗B H E Tに含まれる不純物のカチオンまたはアニオンは、主としてポリエステルの重合または解重合の触媒、あるいは各種成型品の安定剤、改質剤、着色剤

などとして添加されたもの、または汚染物質に由来するものであり、種々の金属化合物の形となっているものが多い。

これらのカチオンまたはアニオンはB H E Tに対して通常数百乃至数千 p p m 含まれ、その存在は、既に述べたB H E Tを得んとする既往の方法（再結晶法、

5 蒸発または蒸留法など）の実用化を妨げ、高品質化P E Tを得ることにつながらなかつた原因の一つである。

本発明の蒸発または蒸留前のB H E Tは、これらのカチオンおよびアニオンの合計含有量が4 0 p p m以下まで脱イオンされたものがより好ましく用いられる。

3 0 p p m以下が一層好ましく、最も好ましい合計イオン含有量は2 0 p p m以下である。

本発明において、B H E T中のカチオンおよびアニオン含有量は、前者は誘導結合プラズマ発光分析法（I C P - A E S）によって、後者はイオンクロマトグラフ法によって測定したものである。

前記のごとく特定量以下のカチオンおよびアニオンの合計含有量とするために
15 は、イオン交換体、ことにイオン交換樹脂を用いて脱イオンすることが好適である。その場合、エチレングリコールを主たる溶媒とし、B H E Tを主たる溶質とする溶液において脱カチオンおよび／または脱アニオン処理するのが実用的である。脱カチオンおよび／または脱アニオン処理は、順序は関係なく、どちらが先でも後でもよいし、必要に応じ、複数回行っても良い。脱カチオン用イオン交換
20 樹脂の例としては、アンバーライトの陽イオン交換樹脂（オルガノ社製）を、脱アニオン用イオン交換樹脂の例としてはアンバーライトの陰イオン交換樹脂（オルガノ社製）を挙げることができる。かかるイオン交換樹脂を用いる脱イオン工程は、それ自体公知の方法により実施することが可能である。好ましくは、脱カチオンおよび／または脱アニオンの操作を行う際に、エチレングリコールを主たる溶媒とし、そしてB H E Tを主たる溶質とする溶液中でB H E Tが析出することなく、かつ、イオン交換樹脂の安定使用に耐え得るような温度条件と溶液中のB H E T濃度が選択される。

本発明においては、上記の如くB H E Tを結晶として取り出す晶析工程を1回

以上実施するのが好ましい態様である。このB H E Tを結晶として取り出す工程は、好ましくはエチレングリコールを主たる溶媒としB H E Tを主たる溶質とする溶液において、その濃度を、高温域においては溶液状態を保ち、低温域においてはB H E Tを析出するような条件で実施される。溶液状態を保つ高温域条件は、

5 前述した脱イオン工程におけるイオン交換樹脂の耐熱温度内とすることが通常可能である。

本発明の蒸発または蒸留精製工程に用いられる粗B H E Tは、その中の合計イオン含有量が前記範囲内であると共に、B H E Tより低い沸点の物質が、好ましくは5重量%以下、より好ましくは2重量%以下、さらに好ましくは1重量%以下であることが望ましい。

前述した本発明で用いられる特定の粗B H E Tと、従来一般に存在する本発明での規定を満たさない粗B H E Tとを、同条件に置いたときの挙動は、全く異なっている。例えば、前記カチオンの含量が2,080 ppmであり、かつ前記アニオンの含量が22 ppmである粗B H E Tを脱カチオンおよび脱アニオン処理することなく、B H E Tより低い沸点の物質の含有量が5.0重量%以下になるまで濃縮して高真空蒸留にかけると、得られたB H E Tは目視で明らかに認識できる程度に強く着色しており、蒸留中のオリゴマー生成率が約10%と高く、同時に析出物が蒸留機の伝熱面に固着・堆積して蒸留時の安定な伝熱を阻害し、B H E Tの回収率も約70%以下となった。一方、脱カチオンおよび脱アニオン処理を行い、前記カチオン含有量15 ppm以下および前記アニオン含有量1 ppm以下まで脱イオンした粗B H E Tを、結晶として取り出す工程を経て同一条件まで濃縮し、同一条件で高真空蒸留にかけると、得られたB H E Tには目視で判別できる着色は無く、蒸留中のオリゴマー生成率は1%程度であり、析出物が蒸留機の伝熱面に固着することもほとんどなく安定な連続運転が可能となり、B H E Tの回収率は約98%以上であった。

本発明では、蒸発または蒸留するB H E Tの脱イオン処理を実施する前または後に、前述のごとく粗B H E Tをエチレングリコール溶液中で脱色処理することが望ましい。脱色処理には活性炭などの吸着剤処理が有利である。また、この脱

色処理は、B H E Tの晶析工程と組み合わせて実施することも可能である。脱色処理は、B H E Tのエチレングリコール溶液中、B H E Tが析出しないような温度・濃度条件下を行い、B H E Tが析出するような温度・濃度条件においてB H E Tを採取する。

5 本発明では、B H E Tを減圧下に蒸発または蒸留に付す温度は130～250℃の範囲が好ましく、160～220℃の範囲が一層好ましい。また圧力は300Pa (2.25mmHg) (絶対圧) 以下の減圧下が好ましく、70Pa (0.5mmHg) (絶対圧) 以下の範囲が一層好ましい。

本発明の蒸発または蒸留精製により取得した精製B H E Tは、極めて高品質で
10 あり、測定波長380nm、セル光路長10mm、濃度10重量%のメタノール溶液の条件で測定した光学密度が、0.000～0.006である。このような高品質の精製B H E Tは、従来、全く知られていない。また、そのB H E Tの純度は、好ましくは97重量%以上、より好ましくは98重量%以上であり、B H E T以外の物質も大部分ポリエステルの構成成分として有用なテレフタール酸の化合物であり、ポリエステルの品質低下を実質上招くものではない。

本発明によって得た精製B H E Tは、前述のごとき各種用途に広く用いられるポリエステルの原料の少なくとも一部として、例えば単独あるいはテレフタル酸と混合して使用するに好適なものである。本発明の精製B H E Tは、ポリエステルとした場合に、極めて透明性・白度に優れた無着色のポリマーとなることが
20 判明した。これは、驚くべき結果であり、工業的にその価値は極めて高い。その場合にあって、重合触媒としては、例えばアンチモン化合物あるいはゲルマニウム化合物などそれ自体公知のものが使用できるものの、その特徴を十分に発揮させるには、添加物の選択にあたっては、その特徴を減じないよう十分吟味すべきであることは言うまでもない。

かかるポリエステルは、エチレンテレフタレートを主たる構成単位とするものであり、他の構成成分として1種以上を少割合共重合したものも含まれる。他の構成成分の許容される範囲は、例えば、全構成単位当り通常40モル%以下、好ましくは30モル%以下、さらに好適には20モル%以下である。共重合され得

る他の構成成分の例としては、ジカルボン酸成分として例えばイソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ナトリウムスルホイソフタル酸のごとき芳香族ジカルボン酸、セバチン酸、アジピン酸のごとき脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸のごとき脂環族ジカルボン酸を挙げることができる。また、ジオール成分として、例えばトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ピス- β -ヒドロキシエチルピスフェノールA、ピス- β -ヒドロキシエトキシジフェニルスルホン、ピス- β -ヒドロキシエトキシジフェニルエーテル、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどを挙げができる。また、ヒドロキシカルボン酸類、例えば、p-ヒドロキシエトキシフェニルカルボン酸も、他の共重合成分の例として挙げができる。さらに、他の共重合成分として、3官能以上の多官能化合物および／または単官能化合物を併用することもできる。これらの他の成分はポリエステルが線状を保つ範囲において可能である。3官能以上の多官能化合物の例としては、トリメシン酸、グリセリン、ペンタエリスリトールなど、また、単官能化合物の例としては、ジフェニルモノカルボン酸、ジフェニルエーテルモノカルボン酸、フェノキシポリエチレングリコールなどを挙げができる。これら各種共重合成分はエステルの状態にするなど、機能的誘導体として用いることが可能である。これらは1種または2種以上で使用することができる。

本発明者の検討結果によれば、本発明によって得た精製B H E Tをその製造原料の少なくとも一部として用いて得たポリエステルは、繊維、フィルム、ボトルなどといった各種成形品として何ら問題なく使用可能である。また、これら各種ポリエステル成形物を再度解重合して精製B H E Tに戻すこと、すなわち、リサイクルも容易に行うことができる。その場合、本発明記載の方法に従えば、本発明の特定された高品質のB H E Tを得ることができる。

本発明によれば、解重合せんとするポリエステルが、成形物、例えば各種商品形態となっている場合のように他の材料と混在していたり、ごみのような異物と

混在しているような状態にあっても、必要に応じ、各種異物除去・選別工程を適用することによって、本発明に供し得る粗B H E Tを得ることができる。

そのような具体的な例を挙げれば、例えば、ポリエステル成形品が纖維状の商品形態をとっていた場合、異種纖維と混在していたり、ポリエステル中に用いられている酸化チタンのごとき無機物を含んでいたりする状況、ポリエステルがフィルム状の形態であった場合に他種フィルム材料と混在したり、ポリエステル中に用いられている各種滑剤などを含んでいたりする状況、ポリエステルがその他の各種成形品、例えばボトルの形態であった場合に、蓋部分やボトム部分に用いられたポリエチレンなどの他種材料とともに破碎されて混在するような状況や、
10 ラベルなどに用いられた紙または他のプラスチック類のような異種材料と混在しているような状況がある。これらは、むしろ通常にある状況であるが、本発明者の検討結果によれば、液々分離や固液分離など、従来公知の手法を適用し、かつ、必要に応じ、前述したような本発明に含まれる各種手法を用いることにより、高品質の目的物を得ることが可能である。

15

実施例

本発明をさらに具体的に説明するために、以下に実施例を示した。本発明は、これらの例のみに限定されるものではないことは勿論である。

実施例 1

20 使用済みペットボトル（ポリエチレンテレフタレート樹脂製）の粉碎フレーク 64 kg とエチレングリコール（以下EG）450 kg とを 1 m³ の攪拌機付きオートクレーブに仕込み、エステル交換触媒として苛性ソーダ（NaOH）0.32 kg を添加して、220°C 0.15 MPa の条件下で少量の水など低沸点物を留去しながら 3.3 時間解重合して、EG を主たる溶媒とし、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート（以下B H E T）を主たる溶質とする溶液とした。
25 これを濾過して少量の夾雑物を除去したのち、55°C に降温して活性炭による脱色処理をし、510 kg の溶液を得た。溶液中の濃縮溶質（粗B H E T）に対する総カチオン含有量（重量比）は、2,660 ppm、総アニオン含有量は 23

p p m であった。

この溶液の 210 kg について 55℃ の温度でカチオン交換樹脂（オルガノ社製 アンバーライト IR120-B）により脱カチオン、続いてアニオン交換樹脂（オルガノ社製 アンバーライト IRA-400）により脱アニオンを行った。

- 5 脱イオン後の溶液中の粗 B H E T に対する総カチオン含有量は 8.4 p p m、総アニオン含有量は 1.0 p p m であった。この脱カチオン、脱アニオンされた溶液を 2 分し、一方の 105 kg についてはジャケット付攪拌式晶析槽中で -5℃ のブラインによって 3℃ まで冷却し B H E T を析出させた。これをバスケット型遠心分離機によって析出 B H E T と EG を分離し、B H E T の湿潤ケーキを得た。
- 10 このケーキの固形物含有量は 63 重量% であった。該ケーキを 90~100℃ に加熱、溶解して、攪拌機および真空発生装置付き 2001 オートクレーブに仕込み、135℃、10,670 Pa (80 mmHg) の条件で溶液中の EG 含有量が 20 重量% になるまで EG を留去した。これを伝熱面積 0.5 m² の真空薄膜蒸発機にて 150℃、200 Pa (1.5 mmHg) の条件で B H E T より低い沸点の物質の含有量が 0.5 重量% になるまで濃縮して粗 B H E T を主とする組成物 14.1 kg を得た。これを (A) とする。
- 15

この粗 B H E T を主とする組成物 (A) について、伝熱面積 0.5 m² の分子蒸留機を用いて、温度 200℃、24 Pa (0.18 mmHg) の条件で蒸留し、精製 B H E T を得た。それらの収量などの操作結果と精製 B H E T の品質分析値 20 を表 1 に示した。

次いで、この取得精製 B H E T 500 g を 1000 ml の攪拌機付ガラス製重合器に入れ、N₂ ガス雰囲気下で、まず 130℃ まで加熱して B H E T を溶融した後、予め EG に六方晶系二酸化ゲルマニウムを溶解したものを、重合触媒として生成するポリエチレンテレフタレート（以下 P E T）に対して 140 p p m 添加した。これらをゆるやかに昇温して EG の沸点 (197℃) に至らせ、そのまま 45 分間加熱して P E T のオリゴマーとし、さらに除々に昇温して 280℃、90 Pa (0.7 mmHg) の条件で約 2 時間かけて重縮合し、P E T を得た。得られた P E T の品質分析値を表 2 に示した。

分子蒸留前の粗B H E T組成物（A）について得られた精製B H E Tの品質は、着色度に深い関係を持つ光学密度においても、B H E Tの純度とB H E T以外のM H E T、オリゴマー含有量においても極めて優れたものであった。また、分子蒸留操作の精製B H E T収率が高く、副生するオリゴマーの生成率は著しく少な
5 く、蒸留機内に蓄積して操作を妨げるものはほとんど生成しなかった。

実施例2～4

回収源の異なる使用済みペットボトル（P E T樹脂製）の粉碎フレーク2種について、それぞれ53 k gを原料としてE G 370 k gを加え、実施例1の場合と同様にして、但し、解重合用触媒として苛性ソーダに代えて0.27 k gのナ
10 トリウムメチラートを用いて解重合を行い、濾過し、次いで活性炭による脱色処理をし、各々420 k gの粗B H E T溶液を得た。溶液中の粗B H E Tに対する総カチオン含有量は2,000 p p mと2,050 p p m、総アニオン含有量は20 p p mと22 p p mであった。

2種の溶液は全量をそれぞれ55℃の温度で脱カチオンおよび脱アニオン処理
15 した。処理に用いたイオン交換樹脂は、実施例1の場合と同様である。処理後の溶液中の粗B H E Tに対する総カチオン含有量は8 p p mと12 p p m、総アニオン含有量は0 p p mと1.0 p p mであった。これらの脱カチオン、脱アニオンされた溶液を、それぞれ2分し、一方の各210 k gについて実施例1と同じ方法でB H E Tを晶析分離し、B H E Tの湿潤ケーキを得、さらにこれらを加熱
20 溶解し、真空下にオートクレーブと薄膜蒸発機を用いて、B H E Tより低い沸点の物質の含有量が0.5重量%以下になるまで濃縮した。得られた粗B H E Tを主とする組成物はそれぞれ28.1 k gと28.0 k gであった。これらを粗B H E T（F）および（G）とする。2分した他方の各210 k gについては晶析を行わず、そのまま（F）を得たのと同じ装置と温度、圧力条件で溶媒のE Gとその他の低沸点物を留去濃縮した。得られた粗B H E Tの組成物は、35.2 k gであった。これらを粗B H E T（H）とする。

以上の粗B H E Tを主とする組成物3種（F）、（G）、（H）について、実施例1と同様の方法、条件で順次、伝熱面積0.5 m²の分子蒸留機を用いて蒸留し、

精製B H E Tを得た。それらの収量などの操作結果と精製B H E Tの品質分析値を実施例2～4として表1に示した。次いで、取得精製B H E Tを各500gずつ用いて、実施例1とほぼ同様の方法、条件で重縮合を行った。得られたP E Tの品質分析値を表2に示した。

5 実施例2、3および4とした分子蒸留前の粗B H E T組成物(F)、(G)および(H)によって得られた精製B H E Tの品質は、光学密度および白度においても、B H E Tの純度と不純物含有量の少なさにおいても極めて優れたものであった。また、分子蒸留操作の精製B H E T収率が高く、オリゴマーの生成は著しく少なかった。

表1

分子蒸留機に供した組成物	実施例1 (A)	実施例2 (F)	実施例3 (G)	実施例4 (H)
精製BHETの収量 (kg)	13.8	27.5	27.3	34.2
精製BHETの收率 (%)	98.3	98.2	98.0	97.7
オリゴマー生成量 (kg)	0.06	0.10	0.12	0.18
オリゴマー生成率 (%)	0.5	0.4	0.5	0.6
光学密度	0.005	0.000	0.003	0.004
酸価 (KOH mg/g)	0.3	0.3	0.4	0.5
ケン化価 (KOH mg/g)	440	440	438	438
品 質 融点 (°C)	112	112	112	112
白度(L/a/b)	98.8/-0.6/0.5	98.7/-0.5/0.3	98.2/-0.6/0.5	98.4/-0.4/0.5
分析 総カルボン含有量 (ppm)	0.5	0.4	0.5	0.7
総アニオン含有量 (ppm)	0	0	0.1	0
BHET含有量 (wt%)	99.0	99.1	98.8	98
MHET含有量 (wt%)	0.12	0.12	0.15	0.19
オリゴマー含有量 (wt%)	0.07	0.05	0.06	0.07

表 2

重縮合ごとに供したBi-ETの蒸留前組成物	実施例1 (A)	実施例2 (F)	実施例3 (G)	実施例4 (H)
極限比重(IV)	0.680	0.691	0.684	0.676
ジエチレングリコール含有量 (wt%)	0.9	1.0	1.0	1.1
カルボキシル末端基量 (μeq / g)	8.0	7.0	9.0	10.0
白度/結晶化サンプル表面、L / a / b)	91.0/-0.7/0.8	90.9/-0.6/0.2	90.2/-0.7/0.5	90.3/-0.5/0.8

実施例 5 ~ 9 および比較例 1

高純度テレフタル酸と EG を原料とする、いわゆる直接重合法によって製造された P E T の重縮合工程、紡糸工程、およびフィルム、ボトルなどの成形工程 5 から回収し、再溶融、切断、破碎などの処理を経て、チップ状、あるいは小塊状とした、比較的汚染の少ない、着色されてない屑 P E T (低重合体を一部含む) 64 k g と EG 450 k g、および触媒として苛性ソーダ 0.32 k g を原料として、実施例 1 の場合とほぼ同様の方法、条件で解重合を行った。但し、反応の過程で少量の揮発性成分と共に EG 約 10 k g を留去した。得られた EG を主たる溶媒とする粗 B H E T 溶液 504 k g 中に溶解している総カチオン含有量は、溶質である粗 B H E T に対し、2,450 ppm、総アニオン含有量は 10 ppm であった。

この溶液を濾過して微量の無機添加剤、および夾雑物を除去したのち、55℃ まで降温させ、分割して図 1 の諸精製工程に付し、6種の粗 B H E T を主とする 15 組成物 (J) 乃至 (O) を得た。各組成物の取得量は約 11 k g 乃至 14 k g で、 B H E T より低い沸点の物質の含有量は、いずれも約 0.5 重量% であった。用いた全ての精製工程は、実施例 1 の方法に準じ、ほぼ同様の設備、条件とした。なお、図 1 の分割精製工程図の 6 種の組成物を得る工程の最後には、すべてそれに続く低沸点物濃縮、留去工程が含まれる。また、脱イオン工程後のイオン含有 20 量を図中のその工程の下に示した。

以上の粗 B H E T を主とする組成物 6 種 (J) 乃至 (O) について、実施例 1 同様の方法、条件で、順次伝熱面積 0.5 m² の分子蒸留機を用いて蒸留し、精製 B H E T を得た。それらの収量などの操作結果と精製 B H E T の品質分析値を実施例 5 ~ 9 および比較例 1 として表 3 に示した。次いで、取得精製 B H E T を 25 各 500 g ずつ用いて、実施例 1 とほぼ同様の方法、条件で重縮合を行った。得られた P E T の品質分析値を表 4 に示した。

実施例 5 ~ 9 とした分子蒸留前の粗 B H E T 組成物 (J) 乃至 (N) によって得られた精製 B H E T の品質は、光学密度および白度において、また、 B H E T

純度と不純物含有量の少なさにおいても極めて優れたものであった。また、分子蒸留操作の精製B H E T 収率は高く、オリゴマーの生成は著しく少なかった。他方、比較例1の脱イオン工程を行わなかった場合は、光学密度などの品質においても、分子蒸留操作の成績においても劣った。比較例1においては分子蒸留器内に推積する無機物、高融点オリゴマーが多く、長時間の操作は困難であった。

また、各蒸留精製B H E T を重縮合して得たP E T の品質は、実施例5乃至9の場合は、白度において著しく優れているばかりでなく、重合性 (I V)、ジエチレングリコール含有量、熱安定性の一つの指標であるカルボキシル末端基量においても比較例1に比べ明らかな差があり、用いた精製B H E T (光学密度0.006以下) の品質がP E T 原料として極めて優れたものであることがわかる。

なお、実施例5～9および比較例1においては、出発原料として比較的汚染の少ない、ポリエステル生産工場の工程屑を用いており、このような例では、晶析工程の省略または／および脱色工程の省略、或いは脱アニオン工程の省略が可能な場合があることがわかる。

表3

	分子蒸留液抽出物組成物	実例5 (J)	実例6 (K)	実例7 (L)	実例8 (M)	実例9 (N)	実例10 (O)
操作結果	精製B-EIの残量 (%)	11.0	13.4	11.1	13.6	11.2	7.4
操作結果	オリコマ-生残量 (%)	98.0	97.8	98.1	97.7	97.4	65.0
操作結果	オリコマ-生残量 (%)	0.04	0.08	0.06	0.08	0.09	1.09
光学活性	光学活性 (KOH mg/g)	0.001	0.003	0.004	0.006	0.005	0.009
融点	ケルビム (KOH mg/g)	0.3	0.4	0.4	0.5	0.6	1.2
融点	ケルビム (°C)	440	440	439	439	439	437
品質分析	品質白度L/a/b 分析値	98.6/-04/03	98.5/-05/04	98.3/-06/05	98.0/-08/07	98.1/-07/05	97.6/-09/1.5
分析値	総アコマ含有量 (wt%)	0.4	0.5	0.4	0.6	0.5	1.7
分析値	総アコマ含有量 (wt%)	0.1	0.2	0.1	0.2	0.4	1.5
分析値	B-EI含有量 (wt%)	99.2	99.0	99.2	99.0	98.8	97.0
分析値	M-EI含有量 (wt%)	0.14	0.15	0.12	0.16	0.16	0.18
分析値	オリコマ含有量 (wt%)	0.04	0.04	0.05	0.05	0.07	0.06

表4

重縮合に供したBHETの蒸留前組成物	実施例 5 (J)	実施例 6 (K)	実施例 7 (L)	実施例 8 (M)	実施例 9 (N)	比較例 1 (O)
極限粘度(IV) ジエチレングリコール含 有量	0.693 0.8	0.685 1.0	0.688 0.8	0.680 1.1	0.677 1.2	0.666 1.4
カルボキシル末端基量 (μeq / g)	7.5	10.0	8.5	10.6	11.5	14.0
白度(結晶化サンプル表面、L / a / b)	91.4/-0.4/0.3	90.0/-0.6/0.4	90.0/-0.7/0.6	90.0/-0.8/1.0	90.1/-0.7/0.7	89.6/-0.9/2.5

比較例 2 および 3

市販の高純度テレフタル酸 332 g と EG 149 g を、充填塔、攪拌機つきの容量 1 l の小型オートクレーブに加え、220 °C、0.15 MPa の微加圧から始めて、留出する水を抜き取りながら除々に昇温させた。約 3 時間でエステル化段階を終了し、270 °C に到達した PET オリゴマーに、予め EG に溶解した六方晶系ゲルマニウムを、重合触媒として、生成する PET に対して 140 ppm 添加した。除々に昇温しながら減圧とし、280 °C、90 Pa (0.7 mmHg) の条件で約 2 時間かけて重縮合した。得られた PET の品質分析値を表 5 に示した。これを比較例 2 とする。

次いで、市販のジメチルテレフタレート 388 g と EG 174 kg および酢酸コバルト 0.12 g を比較例 2 と同じオートクレーブに加え、EG の沸点 (197 °C) から除々に昇温した。留出するメタノールを抜き取りながら約 3 時間で 260 °C とし、エステル交換反応を完結させた後、磷酸 0.07 g および比較例 2 と同量の二酸化ゲルマニウムを重合触媒として添加した。除々に昇温しながら減圧とし、280 °C、90 Pa (0.7 mmHg) の条件で約 2 時間重縮合して得た PET の品質分析値を、比較例 3 として表 5 に示した。

市販の高純度テレフタル酸、またはジメチルテレフタレートを使用して得た PET の品質は、白度 (b 値)、カルボキシル基量、およびジエチレングリコール含有量のいずれにおいても劣っていた。とりわけジメチルテレフタレートを原料とする比較例 3 の PET は、エステル交換触媒に用いたコバルト化合物の紫色によるブルーイング効果 (b 値減少効果) が認められるにもかかわらず、白度は不十分であった。

表5

	比較例 2	比較例 3
極限粘度(IV)	0.660	0.654
ジエチレングリコール含有量 (wt%)	2.3	2.2
カルボキシル末端基量 ($\mu\text{eq/g}$)	15.5	23.0
白度(結晶化サンプル表面、L / a / b)	90.1/-0.8/2.6	88.5/-1.2/3.2

発明の効果

5 本発明によって、光学密度0.006以下の精製B H E Tが、純度と白度、透明度などに優れた高品質P E Tを与えることを明らかにした。

本発明の精製B H E Tは、イオンを除去し、特定含有量以下とした粗B H E Tを用いて分子蒸留などの高真空蒸留によって得ることができる。必要に応じて、脱色処理または／および晶析を併用することにより、不純物を多くあるいは多様10に含む、回収P E T屑などの解重合法においても、本発明の精製B H E Tを得ることができる。

本発明は繊維、フィルム、ボトルなどの高品質P E T成形品と高品質モノマーである精製B H E Tのリサイクルに好適に用いることができる。

請 求 の 範 囲

1. 測定波長380nm、セル光路長10mmおよび濃度10重量%のメタノール溶液の条件で測定した光学密度が、0.000～0.006であるビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレート。

1/1

分割精製工程図

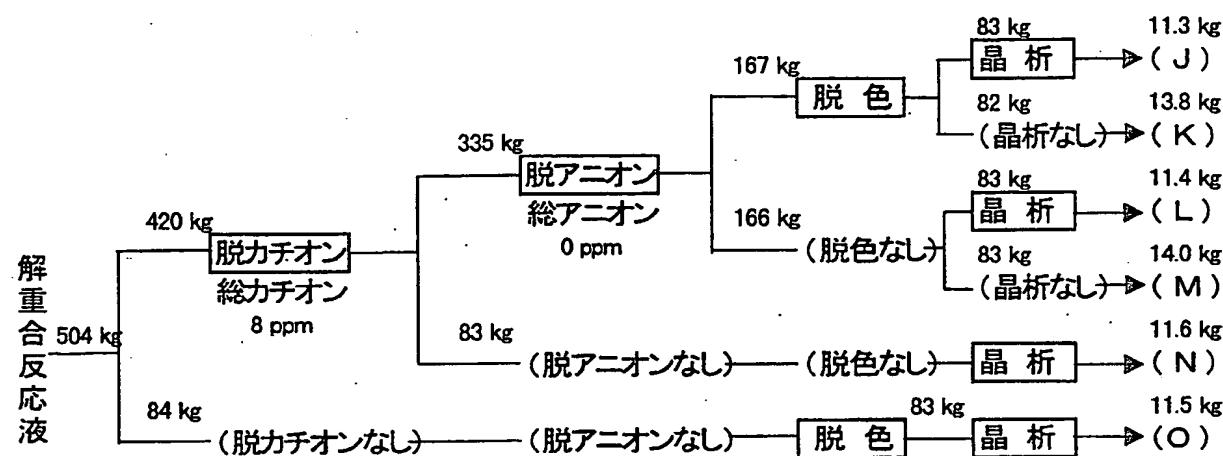


図 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05148

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C69/82

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C69/82, C07C67/54, C07C67/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5476919 A (Minnesota Minig and Manufacturing Company), 19 December, 1995 (19.12.95), especially, column 7, line 14, & JP, 8-268969, A & DE, 19605812, A1	1
X	JP 50-89340 A (Kanebo, LTD.), 17 July, 1975 (17.07.75), especially, Claims (Family: none)	1
X	JP 2000-191593 A (ORGANO CORPORATION), 11 July, 2000 (11.07.00), especially, Claims (Family: none)	1
X	JP 2000-159729 A (ORGANO CORPORATION), 13 June, 2000 (13.06.00), especially, Claims (Family: none)	1
E, X	JP 2000-239233 A (I.S. K.K.), 05 September, 2000 (05.09.00), especially, Claims; Par. Nos. [0013], [0014], (Family: none)	1

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 18 October, 2000 (18.10.00)	Date of mailing of the international search report 31 October, 2000 (31.10.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C07C69/82

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C07C69/82, C07C67/54, C07C67/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 5476919, A (Minnesota Mining and Manufacturing Company) 19.12月.1995 (19.12.95), 特に第7欄第14行 & JP, 8-268969, A & DE, 19605812, A1	1
X	JP, 50-89340, A (鐘紡株式会社) 17.7月.1975 (17.07.75), 特に 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1
X	JP, 2000-191593, A (オルガノ株式会社) 11.7月.2000 (11.07.0 0), 特に特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.10.00

国際調査報告の発送日

31.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 幸司

4H 9450



電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	JP, 2000-159729, A (オルガノ株式会社) 13.6月.2000 (13.06.0 0), 特に特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1
E, X	JP, 2000-239233, A (株式会社アイエス) 5.9月.2000 (05.09.0 0), 特に特許請求の範囲, 第[0013], [0014]段 (ファミリーなし)	1